

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年10 月14 日 (14.10.2004)

PCT

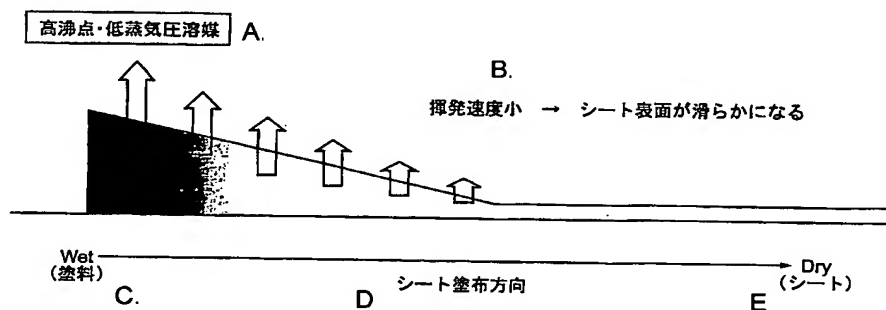
(10) 国際公開番号  
WO 2004/087613 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/632, 35/634 (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 央始 (KOBAYASHI, Hisashi) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 暁太朗 (ABE, Kyotaro) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 茂樹 (SATO, Shigeki) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003516
- (22) 国際出願日: 2004 年3 月17 日 (17.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-095449 2003 年3 月31 日 (31.03.2003) JP
- (74) 代理人: 前田 均, 外 (MAEDA, Hitoshi et al.); 〒1010064 東京都千代田区猿樂町2丁目1番1号 桐山ビル2階 前田・西出国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038272 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,

[続葉有]

(54) Title: COATING COMPOSITION FOR GREEN SHEET, GREEN SHEET, METHOD FOR PRODUCING GREEN SHEET, AND METHOD FOR PRODUCING ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: グリーンシート用塗料、グリーンシート、グリーンシートの製造方法および電子部品の製造方法



A...HIGH-BOILING POINT/LOW-VAPOR PRESSURE SOLVENT MEDIUM

B...LOW VOLATILIZATION RATE → SHEET SURFACE BECOMES SMOOTH

C...(COATING COMPOSITION)

D...APPLYING DIRECTION OF SHEET

E...(SHEET)

(57) Abstract: A coating composition for a green sheet comprising a ceramic powder, a binder resin mainly containing a butyral resin and a solvent is disclosed. The solvent comprises a first solvent medium having a relatively low boiling point into which the binder resin dissolves well and a second solvent medium which has a higher boiling point than the first solvent medium. The boiling point of the second solvent medium is within the range of 130-230°C. The second solvent medium is contained at 5-70 mass%, preferably at 8-52 mass%, to 100 mass% of the entire solvent.

(57) 要約: セラミック粉体と、ブチラール系樹脂を主成分とするバインダ樹脂と、溶剤とを有するグリーンシート用塗料である。溶剤が、バインダ樹脂を良好に溶解する比較的に低沸点の第1溶媒と、第1溶媒よりも高沸点の第2溶媒とを有する。第2溶媒の沸点が130～230°Cの範囲にあ

[続葉有]



DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

グリーンシート用塗料、グリーンシート、グリーンシートの製造方法および電子部品の製造方法

### 技術分野

#### 【0001】

本発明は、グリーンシート用塗料、グリーンシート、グリーンシートの製造方法および電子部品の製造方法に係り、さらに詳しくは、極めて薄いシートであっても、表面平滑性に優れ、ピンホールのないグリーンシートを製造することが可能であり、電子部品の薄層化および多層化に適した塗料、グリーンシートおよび方法に関する。

### 背景技術

#### 【0002】

近年、各種電子機器の小型化により、電子機器の内部に装着される電子部品の小型化および高性能化が進んでいる。電子部品の一つとして、C R内蔵型基板、積層セラミックコンデンサ等のセラミック電子部品があり、このセラミック電子部品も小型化および高性能化が求められている。

#### 【0003】

このセラミック電子部品の小型化および高容量化を進めるために、誘電体層の薄層化が強く求められている。最近では、誘電体層を構成する誘電体グリーンシートの厚みが数 $\mu$ m以下になってきた。

#### 【0004】

セラミックグリーンシートを製造するには、通常、まずセラミック粉体、バインダ（アクリル系樹脂、ブチラール系樹脂など）、可塑剤（フタル酸エステル類、グリコール類、アジピン酸、リン酸エステル類）および有機溶剤（トルエン、MEK、アセトンなど）からなるセラミック塗料を準備する。次に、このセラミック塗料を、ドクターブレード法などを用いてキャリアシート（PET、PP製の支持体）上に塗布し、加熱乾燥させて製造する。

## 【0005】

また、近年、セラミック粉体とバインダが溶媒に混合されたセラミック懸濁液を準備し、この懸濁液を押出成形して得られるフィルム状成形体を二軸延伸して製造することも検討されている。

## 【0006】

前述のセラミックグリーンシートを用いて、積層セラミックコンデンサを製造する方法を具体的に説明すると、セラミックグリーンシート上に、金属粉体とバインダを含む内部電極用導電性ペーストを所定パターンで印刷し、乾燥させて内部電極パターンを形成する。その後、キャリアシートからグリーンシートを剥離しこれを所望の層数まで積層する。ここで、積層前にグリーンシートをキャリアシートから剥離する方法と、積層圧着後にキャリアシートを剥離する2種類の方法が考案されているが大きな違いはない。最後にこの積層体をチップ状に切断してグリーンチップが作成される。これらのグリーンチップを焼成後、外部電極を形成し積層セラミックコンデンサなどの電子部品を製造する。

## 【0007】

積層セラミックコンデンサを製造する場合には、コンデンサとして必要とされる所望の静電容量に基づき、内部電極が形成されるシートの層間厚みは、約 $3\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ 程度の範囲にある。また、積層セラミックコンデンサでは、コンデンサチップの積層方向における外側部分には内部電極が形成されていない部分が形成されている。

## 【0008】

一般にグリーンシートの厚みを薄くしていくと、シートの表面の平滑性が低下し、積層が困難であると言う課題を有する。

## 【0009】

近年、電子機器の小型化に伴い、その中に使用される電子部品の小型化が急激に進行している。積層セラミックコンデンサに代表されるような積層電子部品においては、積層数の増加、層間厚みの薄層化が急激に進んでいる。このような技術動向に対応するために、層間厚みを決定するグリーンシート厚みは、 $3\mu\text{m}$ 以下から $2\mu\text{m}$ 以下になりつつある。このため、積層セラミックコンデンサの製造

工程では、極めて薄いグリーンシートを取り扱う必要があり、非常に高度なグリーンシート物性の設計が必要となる。

#### 【0010】

このような極めて薄いグリーンシートの物性として求められる特性として、シート強度、可撓性、平滑性、積層時の接着性、ハンドリング性（帯電性）等が挙げられ、また、高次元でのバランスが要求される。

#### 【0011】

特に、シートが薄くなると、シート表面の粗さ（凹凸）が厚さに対して無視できなくなる。すなわち、シートが薄い部分が現れる。この部分は焼成時に電圧印加に対して弱くなり、短絡の原因になると予想される。そのため、厚さの均一な、表面の平滑なシートを作製することは、積層チップコンデンサの作製上必要不可欠な要素技術である。

#### 【0012】

なお、特開平6-206756号公報に示すように、水系溶剤を含むグリーンシート用スラリーにおいて、ショート欠陥を無くす目的で、重合度1000以上のポリビニルブチラル樹脂をバインダとして用いる技術は知られている。

#### 【0013】

しかしながら、特開平6-206756号公報では、特に有機溶剤系グリーンシートの薄層化を図るものではないと共に、やはり、グリーンシートの厚みを薄くしていくと、表面の平坦性が低下し、積層が困難であるという課題を有する。

#### 【0014】

また、特許公報第2866137号では、蒸発速度を速めてシートの表面性を向上させるために蒸発速度が速い溶剤を用いる技術が開示してある。しかしながら、蒸発速度を速める手法は、厚いシートを得るためには有効であるが、シートを薄くする場合には表面性を悪くしてしまい逆効果となる。

#### 【0015】

また、特開2000-335971号公報に示すように、水系塗料で、シートの調合組成比、脱泡条件、乾燥温度条件を規定した発明も知られている。

#### 【0016】

ところが、この技術では、組成の制限のために所望の物性のシートが得られなくなる恐れがあるほか、脱泡工程が加わることで工程が煩雑化する。

【0017】

さらに、特開2001-114568号公報に示すように、シートを圧延して表面性を改善しようとする技術も知られている。

【0018】

しかしながら、この技術では、グリーンシートを薄層化した場合に、加圧によりシートが破損する恐れがある。

発明の開示

【0019】

本発明の目的は、極めて薄いグリーンシートであっても、支持体からの剥離に耐えうる強度を有し、かつ表面平滑性に優れ、ピンホールのないグリーンシートを製造することが可能であり、電子部品の薄層化および多層化に適した塗料、グリーンシートおよび方法を提供することである。

【0020】

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討の結果、ポリビニルアセタール樹脂などのブチラール系樹脂をバインダとして用い、しかも溶剤として、バインダ樹脂を良好に溶解する比較的に低沸点の第1溶媒の他に、比較的に高沸点の第2溶媒を含ませることで、極めて薄いグリーンシートであっても、支持体からの剥離に耐え得る強度を有し、かつ表面平滑性に優れ、ピンホールのないグリーンシートを製造することが可能になることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0021】

すなわち、本発明に係るグリーンシート用塗料は、  
セラミック粉体と、ブチラール系樹脂を主成分とするバインダ樹脂と、溶剤とを有するグリーンシート用塗料であって、  
前記溶剤が、前記バインダ樹脂を良好に溶解する比較的に低沸点の第1溶媒と、比較的に高沸点の第2溶媒とを有する。

【0022】

ブチラール系樹脂を主成分とするバインダ樹脂を用い、しかも溶剤として、バ

インダ樹脂を良好に溶解する比較的に低沸点の第1溶媒と比較的に高沸点の第2溶媒の他に、第1溶媒よりも高沸点の第2溶媒を含ませることで、極めて薄いグリーンシートであっても、支持体からの剥離に耐えうる強度を有し、かつ表面平滑性に優れ、ピンホールのないグリーンシートを製造することが可能になる。たとえば焼成後の誘電体層（焼成後のグリーンシート）の厚みを $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下に薄層化が可能になる。また、積層数を増大することも可能である。しかも、短絡などの欠陥を低減することができる。

#### 【0023】

好ましくは、室温（ $25^{\circ}\text{C}$ ）での前記第2溶媒の蒸気圧が、前記第1溶媒よりも低い。高沸点の溶媒は、一般に蒸気圧が低くなる傾向にある。

#### 【0024】

好ましくは、前記第2溶媒の沸点が $130\sim 230^{\circ}\text{C}$ の範囲、さらに好ましくは $135\sim 210^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。この沸点が低すぎると、グリーンシートの乾燥時に溶剤の揮発速度が大きくなり、シートの表面が粗くなる傾向にある。また、沸点が高すぎると、シートの乾燥に時間を要し、シート化が困難になる傾向にある。

#### 【0025】

好ましくは、 $25^{\circ}\text{C}$ における前記第2溶媒の蒸気圧が、 $1.3\sim 667\text{Pa}$ （ $0.01\sim 5\text{Torr}$ ）の範囲、さらに好ましくは、 $10\sim 300\text{Pa}$ の範囲にある。蒸気圧が低すぎると、シートの乾燥に時間を要し、シート化が困難になる傾向にある。また、蒸気圧が高すぎると、グリーンシートの乾燥時に溶剤の揮発速度が大きくなり、シートの表面が粗くなる傾向にある。

#### 【0026】

好ましくは、前記第2溶媒の沸点を $T^{\circ}\text{C}$ とし、 $25^{\circ}\text{C}$ における前記第2溶剤の蒸気圧を $\alpha\text{Pa}$ とした場合に、 $T\times\alpha$ の積が $2000\sim 65000$ （ $^{\circ}\text{C}\times\text{Pa}$ ）の範囲、さらに好ましくは $3000\sim 50000$ の範囲にある。沸点が上がるよりも蒸気圧が低くなる比率が大きいのので、 $T\times\alpha$ の積は、この範囲が好ましい。ただし、沸点が高くとも、蒸気圧が高い溶媒もある。本発明では、沸点が

高く、しかも蒸気圧が低い溶媒を第2溶媒として含むことが好ましい。

【0027】

好ましくは、前記第2溶媒が、前記グリーンシート用塗料をシート化する際の乾燥温度よりも50～105°C高い沸点を有する。このように高い沸点を有する第2溶媒を塗料中に含ませることで、本発明の効果が高まる。

【0028】

好ましくは、前記グリーンシートを乾燥させる際の乾燥温度が50～100°Cである。

【0029】

好ましくは、前記第1溶媒に含まれる最も沸点が低いアルコールの沸点よりも60～150°C高い沸点を持つ有機溶媒が前記第2溶媒に含まれる。このように高い沸点を有する第2溶媒を塗料中に含ませることで、本発明の効果が高まる。

【0030】

好ましくは、前記第1溶媒に含まれる最も蒸気圧が高いアルコールの25°Cにおける蒸気圧に対して0.1～10%の25°Cにおける蒸気圧を持つ有機溶媒が前記第2溶媒に含まれる。このように低い蒸気圧を有する第2溶媒を塗料中に含ませることで、本発明の効果が高まる。

【0031】

好ましくは、前記第2溶媒が、溶剤全体を100質量%に対して5～70質量%、より好ましくは8～52%、さらに好ましくは13～52%含まれる。第2溶媒の含有量が少なすぎると、本発明の効果が小さく、多すぎると、シート化が困難になる傾向にある。

【0032】

好ましくは、前記第2溶媒は、高沸点であり、ブチラール系樹脂を溶解させるものであれば特に限定されないが、下記1)～3)の中から選ばれる少なくとも1つを含む。

1) 炭素数が5～9の一価アルコール

1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、ターピネオール



2) 環状構造を有するケトン類

シクロヘキサノン、イソホロン

3) 一OH基、エーテル、ケトンの中から選ばれる2つ以上官能基を有する化合物

2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジアセトンアルコール。

【0033】

前記第1溶媒としては、低沸点であり、ブチラール系樹脂を溶解させるものであれば特に限定されず、好ましくは、エタノール、メタノールなどの少なくとも1つを含む。

【0034】

好ましくは、前記ブチラール系樹脂がポリブチラール樹脂であって、

前記ポリブチラール樹脂の重合度が1000以上1700以下であり、樹脂のブチラール化度が64%より大きく78%より小さく、残留アセチル基量が6%未満である。

【0035】

ポリブチラール樹脂の重合度が小さすぎると、たとえば5 $\mu$ m以下、好ましくは3 $\mu$ m以下程度に薄層化した場合に、十分な機械的強度が得られにくい傾向にある。また、重合度が大きすぎると、シート化した場合における表面粗さが劣化する傾向にある。また、ポリブチラール樹脂のブチラール化度が低すぎると、塗料への溶解性が劣化する傾向にあり、高すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。さらに、残留アセチル基量が多すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

【0036】

好ましくは、前記バインダ樹脂が前記セラミックス粉体100質量部に対して5質量部以上6.5質量部以下で含まれる。バインダ樹脂の含有量が少なすぎると、シート強度が低下すると共にスタック性（積層時の接着性）が劣化する傾向にある。また、バインダ樹脂の含有量が多すぎると、バインダ樹脂の偏析が発生

して分散性が悪くなる傾向にあり、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

**【0037】**

好ましくは、可塑剤としてのフタル酸ジオクチルが、前記バインダ樹脂100質量部に対して、40質量部以上70質量部以下で含有する。他の可塑剤に比較して、フタル酸ジオクチルは、シート強度およびシート伸びの双方の点で好ましく、支持体からの剥離強度が小さく剥がれやすいので特に好ましい。なお、この可塑剤の含有量が少なすぎると、シート伸びが小さく、可撓性が小さくなる傾向にある。また、含有量が多すぎると、シートから可塑剤がブリードアウトして、シートに対する可塑剤の偏析が発生しやすく、シートの分散性が低下する傾向にある。

**【0038】**

本発明に係るグリーンシートの製造方法は、  
前記グリーンシート用塗料を準備する工程と、  
前記グリーンシート用塗料を用いてセラミックグリーンシートを成形する工程と、  
を有する。

**【0039】**

本発明に係るセラミック電子部品の製造方法は、  
前記グリーンシート用塗料を準備する工程と、  
前記グリーンシート用塗料を用いてセラミックグリーンシートを成形する工程と、  
前記グリーンシートを乾燥させる工程と、  
乾燥後のグリーンシートを、内部電極層を介して積層し、グリーンチップを得る工程と、  
前記グリーンチップを焼成する工程と、  
を有する。

**【0040】**

本発明に係るグリーンシートは、前記グリーンシート用塗料を用いて製造される。

### 図面の簡単な説明

#### 【0041】

図1は本発明の一実施形態に係る積層セラミックコンデンサの概略断面図、  
図2は図1に示す積層セラミックコンデンサの製造過程を示す要部断面図、  
図3Aおよび図3Bはグリーンシートの製造過程を示す概略図である。

### 発明を実施するための最良の態様

#### 【0042】

以下、本発明を、図面に示す実施形態に基づき説明する。

まず、本発明に係るグリーンシート用塗料（誘電体ペースト）およびグリーンシートを用いて製造される電子部品の一実施形態として、積層セラミックコンデンサの全体構成について説明する。

#### 【0043】

図1に示すように、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ2は、コンデンサ素体4と、第1端子電極6と第2端子電極8とを有する。コンデンサ素体4は、誘電体層10と、内部電極層12とを有し、誘電体層10の間に、これらの内部電極層12が交互に積層してある。交互に積層される一方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の一方の端部に形成してある第1端子電極6の内側に対して電氣的に接続してある。また、交互に積層される他方の内部電極層12は、コンデンサ素体4の他方の端部に形成してある第2端子電極8の内側に対して電氣的に接続してある。

#### 【0044】

誘電体層10の材質は、特に限定されず、たとえばチタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウムおよび／またはチタン酸バリウムなどの誘電体材料で構成される。各誘電体層10の厚みは、特に限定されないが、数 $\mu\text{m}$ ～数百 $\mu\text{m}$ のものが一般的である。特に本実施形態では、好ましくは5 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは3 $\mu\text{m}$ 以下に薄層化されている。

#### 【0045】

端子電極6および8の材質も特に限定されないが、通常、銅や銅合金、ニッケルやニッケル合金などが用いられるが、銀や銀とパラジウムの合金なども使用する

ることができる。端子電極 6 および 8 の厚みも特に限定されないが、通常 10 ～ 50  $\mu\text{m}$  程度である。

#### 【0046】

積層セラミックコンデンサ 2 の形状やサイズは、目的や用途に応じて適宜決定すればよい。積層セラミックコンデンサ 2 が直方体形状の場合は、通常、縦 (0.6 ～ 5.6 mm、好ましくは 0.6 ～ 3.2 mm) × 横 (0.3 ～ 5.0 mm、好ましくは 0.3 ～ 1.6 mm) × 厚み (0.1 ～ 1.9 mm、好ましくは 0.3 ～ 1.6 mm) 程度である。

#### 【0047】

次に、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサ 2 の製造方法の一例を説明する。

#### 【0048】

(1) まず、焼成後に図 1 に示す誘電体層 10 を構成することになるセラミックグリーンシートを製造するために、誘電体塗料 (グリーンシート用塗料) を準備する。

誘電体塗料は、誘電体原料 (セラミック粉体) と有機ビヒクルとを混練して得られる有機溶剤系塗料で構成される。

#### 【0049】

誘電体原料としては、複合酸化物や酸化物となる各種化合物、たとえば炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物などから適宜選択され、混合して用いることができる。誘電体原料は、通常、平均粒子径が 0.1 ～ 3  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.4  $\mu\text{m}$  以下の粉体として用いられる。なお、きわめて薄いグリーンシートを形成するためには、グリーンシート厚みよりも細かい粉体を使用することが望ましい。

#### 【0050】

有機ビヒクルとは、バインダ樹脂を有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いられるバインダ樹脂としては、本実施形態では、ポリビニルブチラール樹脂が用いられる。そのポリブチラール樹脂の重合度は、1000 以上 1700 以下であり、好ましくは 1400 ～ 1700 である。また、樹脂のブチラール化度が 64 % より大きく 78 % より小さく、好ましくは 64 % より大きく 70

%以下であり、その残留アセチル基量が6%未満、好ましくは3%以下である。

#### 【0051】

ポリブチラール樹脂の重合度は、たとえば原料であるポリビニルアセタール樹脂の重合度で測定されることができる。また、ブチラール化度は、たとえばJISK6728に準拠して測定されることができる。さらに、残留アセチル基量は、JISK6728に準拠して測定されることができる。

#### 【0052】

ポリブチラール樹脂の重合度が小さすぎると、たとえば5 $\mu$ m以下、好ましくは3 $\mu$ m以下程度に薄層化した場合に、十分な機械的強度が得られにくい傾向にある。また、重合度が大きすぎると、シート化した場合における表面粗さが劣化する傾向にある。また、ポリブチラール樹脂のブチラール化度が低すぎると、塗料への溶解性が劣化する傾向にあり、高すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。さらに、残留アセチル基量が多すぎると、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

#### 【0053】

有機ビヒクルに用いられる有機溶剤は、バインダ樹脂を良好に溶解する比較的に低沸点の第1溶媒と、第1溶媒よりも高沸点の第2溶媒とを有する。本発明において、低沸点および高沸点とは、相対的な概念であり、第1溶媒に含まれる最も沸点が低いアルコールの沸点よりも60～150°C高い沸点を持つ溶媒を、高沸点溶媒として定義することができ、それより低い沸点を持つ溶媒を低沸点溶媒として定義することができる。

#### 【0054】

あるいは、グリーンシート用塗料をシート化する際の乾燥温度よりも50～105°C高い沸点を有する溶媒を、高沸点溶媒として定義し、それよりも低い沸点を有する溶媒を低沸点溶媒として定義することができる。なお、シートの乾燥温度は、通常、50～100°Cである。さらに好ましいのは60～80°Cである。

#### 【0055】

あるいはまた、溶媒の沸点が130～230°Cの範囲、さらに好ましくは1

35～205°Cの範囲にあるものを高沸点溶媒と定義し、それよりも低い沸点の溶媒を低沸点溶媒として定義することができる。

【0056】

高沸点の溶媒は、一般に蒸気圧が低くなる傾向にある。そこで、本実施形態では、室温に近い所定温度での第2溶媒の蒸気圧が、第1溶媒の蒸気圧よりも低い。たとえば、第2溶媒の蒸気圧は、第1溶媒に含まれる最も蒸気圧が高いアルコールの蒸気圧に対して0.1～10%の蒸気圧を持つ。具体的には、25°Cにおける第2溶媒の蒸気圧は、1.3～667Pa（0.01～5Torr）の範囲、さらに好ましくは、10～300Paの範囲にある。

【0057】

第2溶媒の沸点をT°Cとし、25°Cにおける第2溶媒の蒸気圧を $\alpha$ Paとした場合に、 $T \times \alpha$ の積が2000～65000（°C×Pa）の範囲、さらに好ましくは3000～50000の範囲にある。沸点が上がるよりも蒸気圧が低くなる比率が大きいので、 $T \times \alpha$ の積は、この範囲が好ましい。ただし、沸点が高くとも、蒸気圧が高い溶媒もある。本発明では、沸点が高く、しかも蒸気圧が低い溶媒を第2溶媒として含むことが好ましい。

【0058】

第1溶媒としては、低沸点であり、ブチラール系樹脂を溶解させるものであれば特に限定されず、好ましくは、エタノール、メタノールなどの少なくとも1つを含む。

【0059】

第2溶媒としては、高沸点であり、ブチラール系樹脂を溶解させるものであれば特に限定されないが、下記1)～3)の中から選ばれる少なくとも1つを含む。

1) 炭素数が5～9の一価アルコール

1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、ターピネオール

2) 環状構造を有するケトン類

シクロヘキサノン、イソホロン

3) -OH基、エーテル、ケトンの中から選ばれる2つ以上官能基を有する化合

物

2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジアセトンアルコール。

【0060】

これらの中でも、第2溶媒としては、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、2-ブトキシエタノール、ジアセトンアルコール、1-ペンタノールが特に好ましい。

【0061】

第2溶媒は、溶剤全体を100質量%に対して、好ましくは5～70質量%、さらに好ましくは30～70質量%含まれる。第2溶媒の含有量が少なすぎると、本発明の効果が小さく、多すぎると、シート化が困難になる傾向にある。

【0062】

さらに、本実施形態では、溶剤としては、好ましくは、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤とを含み、アルコール系溶剤と芳香族系溶剤との合計質量を100質量部として、芳香族系溶剤が、6質量部以上20質量部以下含まれる。芳香族系溶剤の含有量が少なすぎると、シート表面粗さが増大する傾向にあり、多すぎると、塗料濾過特性が悪化し、シート表面粗さも増大して悪化する。

【0063】

アルコール系溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどが例示される。芳香族系溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸ベンジルなどが例示される。

【0064】

バインダ樹脂は、予め、アルコール系溶剤に溶解濾過させて溶液にしておき、その溶液に、誘電体粉体およびその他の成分を添加することが好ましい。高重合度のバインダ樹脂は溶剤に溶け難く、通常の方法では、塗料の分散性が悪化する傾向にある。本実施形態の方法では、高重合度のバインダ樹脂を上述の良溶媒に溶解してから、その溶液にセラミック粉体およびその他の成分を添加するために、塗料分散性を改善することができ、未溶解樹脂の発生を抑制することができる。

なお、上述の溶剤以外の溶剤では、固形分濃度を上げられないと共に、ラッカー粘度の経時変化が増大する傾向にある。

#### 【0065】

本実施形態では、誘電体塗料中には、バインダ樹脂と共に、粘着付与剤として、キシレン系樹脂が添加してあることが好ましい。キシレン系樹脂は、セラミック粉体100質量部に対して、1.0質量%以下、さらに好ましくは0.1以上1.0質量%以下、特に好ましくは0.1より大きく1.0質量%以下の範囲で添加してある。キシレン系樹脂の添加量が少なすぎると、接着性が低下する傾向にある。また、その添加量が多すぎると、接着性は向上するが、シートの表面粗さが粗くなり、多数の積層が困難になると共に、シートの引張強度が低下し、シートのハンドリング性が低下する傾向にある。

#### 【0066】

誘電体塗料中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、帯電除剤、誘電体、ガラスフリット、絶縁体などから選択される添加物が含有されても良い。

#### 【0067】

本実施形態では、分散剤としては、特に限定されないが、好ましくはポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤が用いられ、その親水性・親油性バランス(HLB)値が5～6である。分散剤は、セラミック粉体100質量部に対して、好ましくは0.5質量部以上1.5質量部以下、さらに好ましくは0.5質量部以上1.0質量部以下添加されている。

#### 【0068】

HLBが上記の範囲を外れると、塗料粘度が増大すると共にシート表面粗さが増大する傾向にある。また、ポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤ではない分散剤では、塗料粘度が増大すると共に、シート表面粗さが増大したり、シート伸度が低下することから好ましくない。

#### 【0069】

分散剤の添加量が少なすぎると、シート表面粗さが増大する傾向にあり、多すぎると、シート引張強度およびスタック性が低下する傾向にある。

#### 【0070】



本実施形態では、可塑剤としては、好ましくはフタル酸ジオクチルが用いられ、バインダ樹脂100質量部に対して、好ましくは40質量部以上70質量部以下、さらに好ましくは40～60質量部で含有してある。他の可塑剤に比較して、フタル酸ジオクチルは、シート強度およびシート伸びの双方の点で好ましく、支持体からの剥離強度が小さく剥がれやすいので特に好ましい。なお、この可塑剤の含有量が少なすぎると、シート伸びが小さく、可撓性が小さくなる傾向にある。また、含有量が多すぎると、シートから可塑剤がブリードアウトして、シートに対する可塑剤の偏析が発生しやすく、シートの分散性が低下する傾向にある。

#### 【0071】

また、本実施形態では、誘電体塗料には、誘電体粉体100質量部に対して、水を1質量部以上6質量部以下、好ましくは1～3質量部で含有してある。水の含有量が少なすぎると、吸湿による塗料特性の経時変化が大きくなり好ましくなると共に、塗料粘度が増大する傾向にあり、塗料の濾過特性が劣化する傾向にある。また、水の含有量が多すぎると、塗料の分離や沈降が生じ、分散性が悪くなり、シートの表面粗さが劣化する傾向にある。

#### 【0072】

さらに、本実施形態では、誘電体粉体100質量部に対して、炭化水素系溶剤、工業用ガソリン、ケロシン、ソルベントナフサの内の少なくとも何れか1つを、好ましくは3質量部以上15質量部以下、さらに好ましくは5～10質量部で添加してある。これらの添加物を添加することで、シート強度およびシート表面粗さを向上させることができる。これらの添加物の添加量が少なすぎると、添加の効果が少なく、添加量が多すぎると、逆に、シート強度およびシート表面粗さを劣化させる傾向にある。

#### 【0073】

バインダ樹脂は、誘電体粉体100質量部に対して、好ましくは5質量部以上6.5質量部以下で含まれる。バインダ樹脂の含有量が少なすぎると、シート強度が低下すると共にスタック性（積層時の接着性）が劣化する傾向にある。また、バインダ樹脂の含有量が多すぎると、バインダ樹脂の偏析が発生して分散性が悪くなる傾向にあり、シート表面粗さが劣化する傾向にある。

## 【0074】

また、セラミック粉体とバインダ樹脂と可塑剤との合計の体積を100体積%とした場合に、誘電体粉体が占める体積割合は、好ましくは62.42%以上72.69%以下、さらに好ましくは63.93%以上72.69%以下である。この体積割合が小さすぎると、バインダの偏析が発生し易くなり分散性が悪くなる傾向にあり、表面粗さが劣化する傾向にある。また、体積割合が大きすぎると、シート強度が低下すると共に、スタック性が悪くなる傾向にある。

## 【0075】

さらに本実施形態では、誘電体塗料には、好ましくは帯電除剤が含まれ、その帯電助剤が、イミダゾリン系帯電除剤であることが好ましい。帯電除剤がイミダゾリン系帯電除剤以外の場合には、帯電除去効果が小さいと共に、シート強度、シート伸度あるいは接着性が劣化する傾向にある。

## 【0076】

帯電助剤は、セラミック粉体100質量部に対して0.1質量部以上0.75質量部以下、さらに好ましくは、0.25～0.5質量部で含まれる。帯電除剤の添加量が少なすぎると、帯電除去の効果が小さくなり、多すぎると、シートの表面粗さが劣化すると共に、シート強度が劣化する傾向にある。帯電除去の効果が小さいと、セラミックグリーンシートから支持体としてのキャリアシートを剥がす際などに静電気が発生しやすく、グリーンシートにしわが発生する等の不都合が発生しやすい。

## 【0077】

この誘電体塗料を用いて、ドクターブレード法などにより、図2に示すように、支持体としてのキャリアシート30上に、好ましくは0.5～30 $\mu$ m、より好ましくは0.5～10 $\mu$ m程度の厚みで、グリーンシート10aを形成する。グリーンシート10aは、キャリアシート30に形成された後に乾燥される。

## 【0078】

グリーンシートの乾燥温度は、好ましくは50～100℃であり、乾燥時間は、好ましくは1～20分である。乾燥後のグリーンシートの厚みは、乾燥前に比較して、5～25%の厚みに収縮する。乾燥後のグリーンシート10aの厚み

は、 $3\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0079】

グリーンシート10aの乾燥に際して、本実施形態では、図3Bに示すように、塗料中に、溶剤として、バインダ樹脂を良好に溶解する比較的に低沸点の第1溶媒の他に、第1溶媒よりも高沸点の第2溶媒を含ませている。このため、グリーンシートからの溶剤の揮発速度が小さくなり、極めて薄いグリーンシートであっても、シートの表面が滑らかになる。

【0080】

なお、図3Aに示すように、第1溶媒のみを溶剤として含む塗料の場合には、揮発速度が大きくなり、シート表面が粗くなる傾向にある。

【0081】

(2) 図2に示すように、上記のキャリアシート30とは別のキャリアシート20を準備し、その上に、剥離層22を形成し、その上に、所定パターンの電極層12aを形成し、その前後に、その電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。

【0082】

キャリアシート20、30としては、たとえばPETフィルムなどが用いられ、剥離性を改善するために、シリコンなどがコーティングしてあるものが好ましい。これらのキャリアシート20、30の厚みは、特に限定されないが、好ましくは、 $5\sim 100\mu\text{m}$ である。

【0083】

剥離層22は、好ましくはグリーンシート10aを構成する誘電体と同じ誘電体粒子を含む。また、この剥離層22は、誘電体粒子以外に、バインダと、可塑剤と、離型剤とを含む。誘電体粒子の粒径は、グリーンシートに含まれる誘電体粒子の粒径と同じでも良いが、より小さいことが好ましい。

【0084】

本実施形態では、剥離層22の厚みは、電極層12aの厚み以下の厚みであることが好ましく、好ましくは60%以下の厚み、さらに好ましくは30%以下に設定する。

**【0085】**

剥離層 22 の塗布方法としては、特に限定されないが、きわめて薄く形成する必要があるために、たとえばワイヤーバーコーターまたはダイコーターを用いる塗布方法が好ましい。なお、剥離層 22 の厚みの調整は、異なるワイヤー径のワイヤーバーコーターを選択することで行うことができる。すなわち、剥離層 22 の塗布厚みを薄くするためには、ワイヤー径の小さいものを選択すれば良く、逆に厚く形成するためには、太いワイヤー径のものを選択すればよい。剥離層 22 は、塗布後に乾燥される。乾燥温度は、好ましくは、50～100℃であり、乾燥時間は、好ましくは1～10分である。

**【0086】**

剥離層 22 のためのバインダとしては、たとえば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体からなる有機質、またはエマルジョンで構成される。剥離層 22 に含まれるバインダは、グリーンシート 10a に含まれるバインダと同じでも異なっても良いが同じであることが好ましい。

**【0087】**

剥離層 22 のための可塑剤としては、特に限定されないが、たとえばフタル酸エステル、フタル酸ジオクチル、アジピン酸、隣酸エステル、グリコール類などが例示される。剥離層 22 に含まれる可塑剤は、グリーンシートに含まれる可塑剤と同じでも異なっても良い。

**【0088】**

剥離層 22 のための剥離剤としては、特に限定されないが、たとえばパラフィン、ワックス、シリコーン油などが例示される。剥離層 22 に含まれる剥離剤は、グリーンシートに含まれる剥離剤と同じでも異なっても良い。

**【0089】**

バインダは、剥離層 22 中に、誘電体粒子 100 質量部に対して、好ましくは 2.5～200 質量部、さらに好ましくは 5～30 質量部、特に好ましくは 8～30 質量部程度で含まれる。

## 【0090】

可塑剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～200 質量部、好ましくは 20～200 質量部、さらに好ましくは 50～100 質量部で含まれることが好ましい。

## 【0091】

剥離剤は、剥離層 22 中に、バインダ 100 質量部に対して、0～100 質量部、好ましくは 2～50 質量部、さらに好ましくは 5～20 質量部で含まれることが好ましい。

## 【0092】

剥離層 22 をキャリアシートの表面に形成した後、剥離層 22 の表面に、焼成後に内部電極層 12 を構成することになる電極層 12a を所定パターンで形成する。電極層 12a の厚さは、好ましくは 0.1～2  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.1～1.0  $\mu\text{m}$  程度である。電極層 12a は、単一の層で構成してあってもよく、あるいは 2 以上の組成の異なる複数の層で構成してあってもよい。

## 【0093】

電極層 12a は、たとえば電極塗料を用いる印刷法などの厚膜形成方法、あるいは蒸着、スパッタリングなどの薄膜法により、剥離層 22 の表面に形成することができる。厚膜法の 1 種であるスクリーン印刷法あるいはグラビア印刷法により、剥離層 22 の表面に電極層 12a を形成する場合には、以下のようにして行う。

## 【0094】

まず、電極塗料を準備する。電極塗料は、各種導電性金属や合金からなる導電体材料、あるいは焼成後に上記した導電体材料となる各種酸化物、有機金属化合物、またはレジネート等と、有機ビヒクルとを混練して調製する。

## 【0095】

電極塗料を製造する際に用いる導体材料としては、Ni や Ni 合金さらにはこれらの混合物を用いる。このような導体材料は、球状、リン片状等、その形状に特に制限はなく、また、これらの形状のものが混合したものであってもよい。また、導体材料の平均粒子径は、通常、0.1～2  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.2～1  $\mu\text{m}$

m程度のものを用いればよい。

#### 【0096】

有機ビヒクルは、バインダおよび溶剤を含有するものである。バインダとしては、例えばエチルセルロース、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセタール、ポリビニルアルコール、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリスチレン、または、これらの共重合体などが例示されるが、特にポリビニルブチラールなどのブチラール系が好ましい。

#### 【0097】

バインダは、電極塗料中に、導体材料（金属粉体）100質量部に対して、好ましくは8～20質量部含まれる。溶剤としては、例えばテルピネオール、ブチルカルビトール、ケロシン等公知のものはいずれも使用可能である。溶剤含有量は、塗料全体に対して、好ましくは20～55質量%程度とする。

#### 【0098】

接着性の改善のために、電極塗料には、可塑剤が含まれることが好ましい。可塑剤としては、フタル酸ベンジルブチル（BBP）などのフタル酸エステル、アジピン酸、リン酸エステル、グリコール類などが例示される。可塑剤は、電極塗料中に、バインダ100質量部に対して、好ましくは10～300質量部、さらに好ましくは10～200質量部である。なお、可塑剤または粘着剤の添加量が多すぎると、電極層12aの強度が著しく低下する傾向にある。また、電極層12aの転写性を向上させるために、電極塗料中に、可塑剤および／または粘着剤を添加して、電極塗料の接着性および／または粘着性を向上させることが好ましい。

#### 【0099】

剥離層22の表面に、所定パターンの電極塗料層を印刷法で形成した後、またはその前に、電極層12aが形成されていない剥離層22の表面に、電極層12aと実質的に同じ厚みの余白パターン層24を形成する。余白パターン層24は、グリーンシートと同様な材質で構成され、同様な方法により形成される。電極層12aおよび余白パターン層22は、必要に応じて乾燥される。乾燥温度は、特に限定されないが、好ましくは70～120℃であり、乾燥時間は、好ましくは5～15分である。

## 【0100】

(3) その後に、電極層12aを、グリーンシート10aの表面に接着する。そのために、電極層12aおよび余白パターン層24を、グリーンシート10aの表面にキャリアシート20と共に押し付け、加熱加圧して、電極層12aおよび余白パターン層24を、グリーンシート10aの表面に転写する。ただし、グリーンシート側から見れば、グリーンシート10aが電極層12aおよび余白パターン層24に転写される。

## 【0101】

この転写時の加熱および加圧は、プレスによる加圧・加熱でも、カレンダーロールによる加圧・加熱でも良いが、一对のロールにより行うことが好ましい。その加熱温度および加圧力は、特に限定されない。

## 【0102】

単一のグリーンシート10a上に単一層の所定パターンの電極層12aが形成されたグリーンシートを積層させれば、電極層12aおよびグリーンシート10aが交互に多数積層された積層ブロックが得られる。その後に、この積層体の下面に、外層用のグリーンシート（電極層が形成されていないグリーンシートを複層積層した厚めの積層体）を積層する。その後に、積層体の上側に、同様にして外層用のグリーンシートを形成した後、最終加圧を行う。

## 【0103】

最終加圧時の圧力は、好ましくは10～200MPaである。また、加熱温度は、40～100℃が好ましい。その後に、積層体を所定サイズに切断し、グリーンチップを形成する。このグリーンチップは、脱バインダ処理、焼成処理が行われ、そして、誘電体層を再酸化させるため、熱処理が行われる。

## 【0104】

脱バインダ処理は、通常の場合で行えばよいが、内部電極層の導電体材料にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

## 【0105】

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～50℃/時間、

保持温度：200～400℃、特に250～350℃、

保持時間：0.5～20時間、特に1～10時間、

雰囲気：加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス。

#### 【0106】

焼成条件は、下記の条件が好ましい。

昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

保持温度：1100～1300℃、特に1150～1250℃、

保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間、

冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間、

雰囲気ガス：加湿したN<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>との混合ガス等。

#### 【0107】

ただし、焼成時の空気雰囲気中の酸素分圧は、 $10^{-2}$  Pa以下、特に $10^{-2}$ ～ $10^{-8}$  Paにて行うことが好ましい。前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にあり、また、酸素分圧があまり低すぎると、内部電極層の電極材料が異常焼結を起こし、途切れてしまう傾向にある。

#### 【0108】

このような焼成を行った後の熱処理は、保持温度または最高温度を、好ましくは1000℃以上、さらに好ましくは1000～1100℃として行うことが好ましい。熱処理時の保持温度または最高温度が、前記範囲未満では誘電体材料の酸化が不十分なために絶縁抵抗寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲をこえると内部電極のNiが酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。熱処理の際の酸素分圧は、焼成時の還元雰囲気よりも高い酸素分圧であり、好ましくは $10^{-3}$  Pa～1 Pa、より好ましくは $10^{-2}$  Pa～1 Paである。前記範囲未満では、誘電体層2の再酸化が困難であり、前記範囲をこえると内部電極層3が酸化する傾向にある。そして、そのほかの熱処理条件は下記の条件が好ましい。

#### 【0109】

保持時間：0～6時間、特に2～5時間、

冷却速度：50～500℃/時間、特に100～300℃/時間、

雰囲気用ガス：加湿したN<sub>2</sub>ガス等。



## 【0110】

なお、N<sub>2</sub> ガスや混合ガス等を加湿するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は0～75℃程度が好ましい。また脱バインダ処理、焼成および熱処理は、それぞれを連続して行っても、独立に行ってもよい。これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、熱処理の保持温度に達したときに雰囲気を変更して熱処理を行なうことが好ましい。一方、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度までN<sub>2</sub> ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、熱処理時の保持温度まで冷却した後は、再びN<sub>2</sub> ガスあるいは加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、熱処理に際しては、N<sub>2</sub> ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、熱処理の全過程を加湿したN<sub>2</sub> ガス雰囲気としてもよい。

## 【0111】

このようにして得られた焼結体（素子本体4）には、例えばバレル研磨、サンドブラスト等にて端面研磨を施し、端子電極用塗料を焼きつけて端子電極6，8が形成される。端子電極用塗料の焼成条件は、例えば、加湿したN<sub>2</sub> とH<sub>2</sub> との混合ガス中で600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。そして、必要に応じ、端子電極6，8上にめっき等を行うことによりパッド層を形成する。なお、端子電極用塗料は、上記した電極塗料と同様にして調製すればよい。

このようにして製造された本発明の積層セラミックコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

## 【0112】

本実施形態に係る誘電体塗料（グリーンシート用塗料）およびグリーンシートを用いる積層セラミックコンデンサの製造方法では、ブチラール系樹脂を主成分とするバインダ樹脂を用い、しかも溶剤として、バインダ樹脂を良好に溶解する比較的到低沸点の第1溶媒の他に、第1溶媒よりも高沸点の第2溶媒を含ませることで、極めて薄いグリーンシートであっても、支持体からの剥離に耐える強

度を有し、かつ表面平滑性に優れ、ピンホールのないグリーンシートを製造することが可能になる。たとえば焼成後の誘電体層（焼成後のグリーンシート）の厚みを $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下に薄層化が可能になる。また、積層数を増大することも可能である。しかも、短絡などの欠陥を低減することができる。

#### 【0113】

また、本実施形態に係る誘電体塗料（グリーンシート用塗料）およびグリーンシートを用いる積層セラミックコンデンサの製造方法では、特定種類の分散剤であって、HLBが特定範囲の分散剤を用いている。そのため、たとえば $5\mu\text{m}$ 以下程度に極めて薄いグリーンシートであっても、キャリアシートからの剥離に耐えうる強度を有し、かつ良好な接着性およびハンドリング性を有する。また、シートの表面粗さも小さく、且つスタック性に優れている。そのため、グリーンシートを、電極層を介して多数積層することが容易になる。

#### 【0114】

さらに、本実施形態に係る誘電体塗料（グリーンシート用塗料）およびグリーンシートを用いる積層セラミックコンデンサの製造方法では、誘電体塗料に帯電助剤を含み、その帯電助剤が、イミダゾリン系帯電除剤である。そのため、たとえば $5\mu\text{m}$ 以下程度に極めて薄いグリーンシートであっても、支持体としてのキャリアシートからの剥離に耐えうる強度を有し、キャリアシートからの剥離時などに発生する静電気を抑制し、かつ良好な接着性およびハンドリング性を有するグリーンシートを製造することができる。また、シートの表面粗さも小さく、且つスタック性に優れている。そのため、グリーンシートを、電極層を介して多数積層することが容易になる。

#### 【0115】

また、本実施形態に係る積層セラミックコンデンサの製造方法では、グリーンシートが破壊または変形されることなく、グリーンシートの表面に高精度に乾式タイプの電極層を容易且つ高精度に転写することが可能である。

#### 【0116】

なお、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、本発明の範囲

内で種々に改変することができる。

たとえば、本発明の方法は、積層セラミックコンデンサの製造方法に限らず、その他の積層型電子部品の製造方法としても適用することが可能である。

#### 【0117】

以下、本発明をさらに詳細な実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

#### 【0118】

##### 実施例 1 a

##### グリーンシート用塗料の作製

セラミック粉体の出発原料としてBaTiO<sub>3</sub>粉体(BT-02/堺化学工業(株))を用いた。このBaTiO<sub>3</sub>粉体100質量部に対して、(Ba<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>)SiO<sub>3</sub>:1.48質量部、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:1.01質量部、MgCO<sub>3</sub>:0.72質量部、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.13質量部、およびV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:0.045質量部になるようにセラミック粉体副成分添加物を用意した。

#### 【0119】

初めに、副成分添加物のみをボールミルで混合し、スラリー化した。すなわち、副成分添加物(合計量8.8g)と、エタノール対n-プロパノール対キシレンが42.5:42.5:15の溶剤15gと、分散剤(0.1g)と、バインダ(副成分添加物の2質量%(ラッカー添加量として1.1g))とを、ボールミルにより、20時間予備粉碎を行い、予備粉碎スラリーを得た。

#### 【0120】

次に、BaTiO<sub>3</sub>:191.2gに対して、副成分添加物の予備粉碎スラリー24g、エタノール123g、n-プロパノール123g、キシレン56g、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(DGME)136g、ミネラルスピリット15g、分散剤1.4g、DOP(フタル酸ジオクチル)6g、イミダゾリン系帯電助剤0.8g、BH-6のラッカー(積水化学社製ポリビニルブチラル樹脂BH-6をエタノール/n-プロパノール=1:1で溶解):80gとを、ボールミルにて20時間混合してセラミック塗料(グリーンシート用塗料)を得た。

## 【0121】

なお、分散剤としては、ポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤（HLB=5～6）を用いた。また、バインダとしては、積水化学社製BH6（ポリブチラール樹脂／PVB）の15%ラッカー（積水化学社製BH6を、エタノール／*n*-プロパノール=1：1で溶解）を固形分として添加した。

## 【0122】

このセラミック塗料中の溶剤成分は、エタノールおよび*n*-プロパノールから成る低沸点溶媒（第1溶媒）と、DGMEから成る高沸点溶媒（第2溶媒）とからなる。この溶剤における高沸点溶媒（第2溶媒）の含有量は、溶剤全体を100質量%に対して、26質量%であった。なお、DGMEの沸点および25°Cでの蒸気圧は、表1に示される。

## 【0123】

バインダ樹脂としてのポリブチラール樹脂の重合度は、1400であり、そのブチラール化度は、69%±3%であり、残留アセチル基量は、3±2%であった。このバインダ樹脂は、セラミックス粉体（セラミック粉体副成分添加物を含む）100質量部に対して6質量部でセラミック塗料中に含まれていた。また、セラミック塗料におけるセラミックス粉体とバインダ樹脂と可塑剤との合計の体積を100体積%とした場合に、セラミックス粉体が占める体積割合は、67.31体積%であった。

## 【0124】

また、可塑剤としてのDOPは、バインダ樹脂100質量部に対して、50質量部でセラミック塗料中に含まれていた。水は、セラミック粉体100質量部に対して、2質量部含まれていた。分散剤としてのポリエチレングリコール系のノニオン性分散剤は、セラミック粉体100質量部に対して、0.7質量部含まれていた。

## 【0125】

また、塗料中には、セラミックス粉体100質量部に対して、炭化水素系溶剤、工業用ガソリン、ケロシン、ソルベントナフサの内の少なくとも何れか1つであるミネラルスピリットが、5質量部添加されていた。

## 【0126】

塗料の粘度は、 $180\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。塗料の粘度は、B型粘度計を用い、ローターとしてS21を用い、測定時の温度は $25^{\circ}\text{C}$ で行い、塗料を出滴した直後に測定した。測定回転数は $50\text{ rpm}$ であった。

## 【0127】

グリーンシートの作製

上記のようにして得られた塗料をワイヤーバーコーターによって、支持フィルムとしてのPETフィルム上に塗布し、乾燥させることで厚さ $1\mu\text{m}$ のグリーンシートを作製した。塗布速度は $50\text{ m}/\text{min}$ 、乾燥条件は、乾燥炉内の温度が $60^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、乾燥時間が2分であった。

## 【0128】

グリーンシートの評価

その後、グリーンシートの光沢度を測定した。光沢度は、グリーンシートにおける表面の光沢度を、日本電色工業株式会社製VGS-1Dを用い、JIS Z-8741(1983)方法3に準拠して測定した。光沢度の%が大きいほど、表面の平滑性に優れている。結果を表1に示す。光沢度の測定では、38%以上を良好(O)と判断し、それ以外を不良(X)と判断した。

表1

	高沸点溶媒名	沸点 [°C]	25°C蒸気圧		1 μmシート	
			蒸気圧 [Pa]	沸点 × 蒸気圧 [°C・Pa]	光沢度 [%]	光沢度判定 [O or ×]
比較例 1a	1-デカノール	231	0.8	185	—	×
実施例 1a	DGME	202	17.3	3501	66.1	○
実施例 1b	2BE	170	113.6	19333	59.2	○
実施例 1c	DAA	168	226.6	38100	55.5	○
実施例 1d	1P	138	290.0	40017	50.3	○
比較例 1b	1-ブタノール	118	861.8	101433	32.1	×
比較例 1c	キシレン	140	1100.4	154062	36.0	×

乾燥せず

## 【0129】

実施例 1 b

高沸点溶媒として、DGMEの代わりに、2-ブトキシエタノール（2BE）を用いた以外は、実施例 1 a と同様にして、グリーンシートを作製し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0130】

実施例 1 c

高沸点溶媒として、DGMEの代わりに、ジアセトンアルコール（DAA）を用いた以外は、実施例 1 a と同様にして、グリーンシートを作製し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0131】

実施例 1 d

高沸点溶媒として、DGMEの代わりに、1-ペンタノール（1P）を用いた以外は、実施例 1 a と同様にして、グリーンシートを作製し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0132】

比較例 1 a

高沸点溶媒として、DGMEの代わりに、1-デカノールを用いた以外は、実施例 1 a と同様にして、グリーンシートを作製し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0133】

比較例 1 b

高沸点溶媒として、DGMEの代わりに、1-ブタノールを用いた以外は、実施例 1 a と同様にして、グリーンシートを作製し、同様な評価を行った。結果を表 1 に示す。

## 【0134】

比較例 2 a

高沸点溶媒を溶剤として含ませなかった以外は、実施例 1 a と同様にして、グリーンシートを作製し、同様な評価を行った。結果を表 2 に示す。

表 2

	高沸点溶媒名	添加量比 [wt%]	1 $\mu$ mシート	
			光沢度 [%]	光沢度判定 [○ or ×]
比較例 2a	なし	0.0	36.0	×
実施例 2a	DAA	8.8	38.0	○
実施例 2b	DAA	13.0	38.2	○
実施例 2c	DAA	26.1	46.6	○
実施例 2d	DAA	39.1	52.0	○
実施例 2e	DAA	52.1	55.5	○
実施例 2f	DAA	63.0	42.5	○
比較例 2b	DAA	75.0	—	×

## 【0135】

## 実施例 2 a ～ 2 f および比較例 2 b

高沸点溶媒として、DGMEの代わりに、DAAを用い、しかも、その添加量（キシレン含む）を、溶剤全体100質量%に対して、8.8～75質量%に変化させた以外は、実施例1aと同様にして、グリーンシートを作製し、同様な評価を行った。結果を表2に示す。なお、比較例2bでは、添加量が多すぎたために、乾燥せずにシート化ができなかった。

## 【0136】

## 評価

表1に示すように、沸点が130～230°Cの範囲の高沸点溶媒をセラミック塗料に含ませることで、シートの光沢度が向上し、シートの表面の平滑性が向上することが確認できた。

## 【0137】

また、表1に示すように、溶媒の沸点をT°Cとし、25°Cにおける前記第2溶剤の蒸気圧を $\alpha$ Paとした場合に、 $T \times \alpha$ の積が2000～65000（°C×Pa）の範囲、さらに好ましくは3000～50000の範囲にある時に、シートの光沢度が向上し、シートの表面の平滑性が向上することが確認できた。

## 【0138】

さらに、表2に示すように、高沸点溶媒を、溶剤全体を100質量%に対して5～70質量%、好ましくは8～52%含ませることで、シートの光沢度が向上



し、シートの表面の平滑性が向上することが確認できた。

**【 0 1 3 9 】**

以上説明してきたように、本発明によれば、極めて薄いグリーンシートであっても、支持体からの剥離に耐えうる強度を有し、かつ表面平滑性に優れ、ピンホールのないグリーンシートを製造することが可能であり、電子部品の薄層化および多層化に適した塗料、グリーンシートおよび方法を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. セラミック粉体と、ブチラール系樹脂を主成分とするバインダ樹脂と、溶剤とを有するグリーンシート用塗料であって、

前記溶剤が、前記バインダ樹脂を良好に溶解する比較的に低沸点の第1溶媒と比較的に高沸点の第2溶媒とを有するグリーンシート用塗料。

2. 前記第2溶媒は、1) 炭素数が5～9の一価アルコール、2) 環状構造を有するケトン類、3)  $-OH$ 基、エーテル、ケトンの中から選ばれる2つ以上の官能基を有する化合物の中から選ばれる少なくとも1つを含む請求項1記載のグリーンシート用塗料。

3. 室温での前記第2溶媒の蒸気圧が、前記第1溶媒よりも低いことを特徴とする請求項1または2に記載のグリーンシート用塗料。

4. 前記第2溶媒の沸点が $130 \sim 230^{\circ}C$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

5.  $25^{\circ}C$ における前記第2溶媒の蒸気圧が、 $1.3 \sim 667 Pa$ の範囲にある請求項1～4のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

6. 前記第2溶媒の沸点を $T^{\circ}C$ とし、 $25^{\circ}C$ における前記第2溶剤の蒸気圧を $\alpha Pa$ とした場合に、 $T \times \alpha$ の積が $2000 \sim 65000 (^{\circ}C \times Pa)$ の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

7. 前記第2溶媒が、前記グリーンシート用塗料をシート化する際の乾燥温度よりも $50 \sim 105^{\circ}C$ 高い沸点を有する請求項1～6のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

8. 前記第2溶媒が、溶剤全体を100質量%に対して5～70質量%含まれる請求項1～7のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

9. 前記第1溶媒に含まれる最も沸点が低いアルコールの沸点よりも60～150°C高い沸点を持つ有機溶媒が前記第2溶媒に含まれる請求項1～7のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

10. 前記第1溶媒に含まれる最も蒸気圧が高いアルコールの25°Cにおける蒸気圧に対して0.1～10%の25°Cにおける蒸気圧を持つ有機溶媒が前記第2溶媒に含まれる請求項1～9のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

11. 前記第2溶媒は、下記1)～3)の中から選ばれる少なくとも1つを含む請求項1～10のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

1) 炭素数が5～9の一価アルコール

1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、ターピネオール

2) 環状構造を有するケトン類

シクロヘキサノン、イソホロン

3) -OH基、エーテル、ケトンの中から選ばれる2つ以上官能基を有する化合物

2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジアセトンアルコール。

12. 前記ブチラール系樹脂がポリブチラール樹脂であって、  
前記ポリブチラール樹脂の重合度が1000以上1700以下であり、樹脂のブチラール化度が64%より大きく78%より小さく、残留アセチル基量が6%

未満であることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

1 3. 前記バインダ樹脂が前記セラミックス粉体 1 0 0 質量部に対して 5 質量部以上 6. 5 質量部以下で含まれる請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載のグリーンシート用塗料。

1 4. 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載のグリーンシート用塗料を準備する工程と、

前記グリーンシート用塗料を用いてセラミックグリーンシートを成形する工程と、

を有するセラミックグリーンシートの製造方法。

1 5. 前記グリーンシート用塗料を用いてセラミックグリーンシートを成形する際の乾燥温度が 5 0 ～ 1 0 0 ° C である請求項 1 4 に記載のセラミックグリーンシートの製造方法。

1 6. 請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載のグリーンシート用塗料を準備する工程と、

前記グリーンシート用塗料を用いてセラミックグリーンシートを成形する工程と、

前記グリーンシートを乾燥させる工程と、

乾燥後のグリーンシートを、内部電極層を介して積層し、グリーンチップを得る工程と、

前記グリーンチップを焼成する工程と、

を有するセラミック電子部品の製造方法。

1 7. 前記グリーンシートを乾燥させる際の乾燥温度が 5 0 ～ 1 0 0 ° C である請求項 1 6 に記載のセラミック電子部品の製造方法。

18. 請求項1～13のいずれかに記載のグリーンシート用塗料を用いて製造されるグリーンシート。

FIG. 1

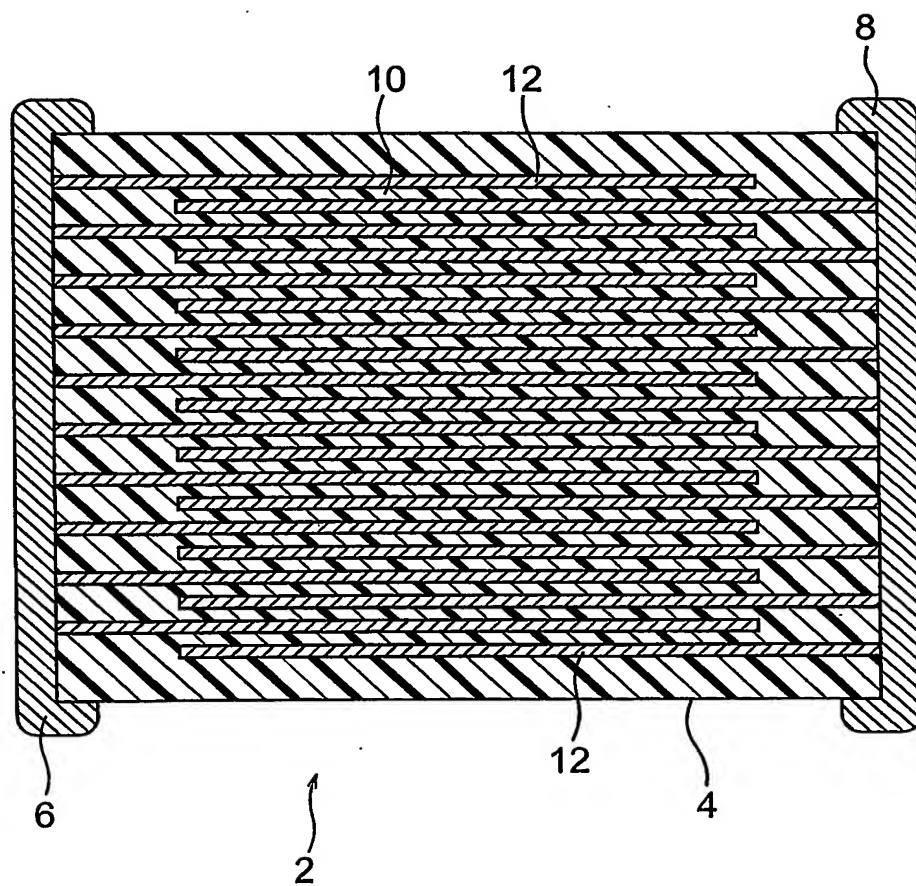


FIG. 2

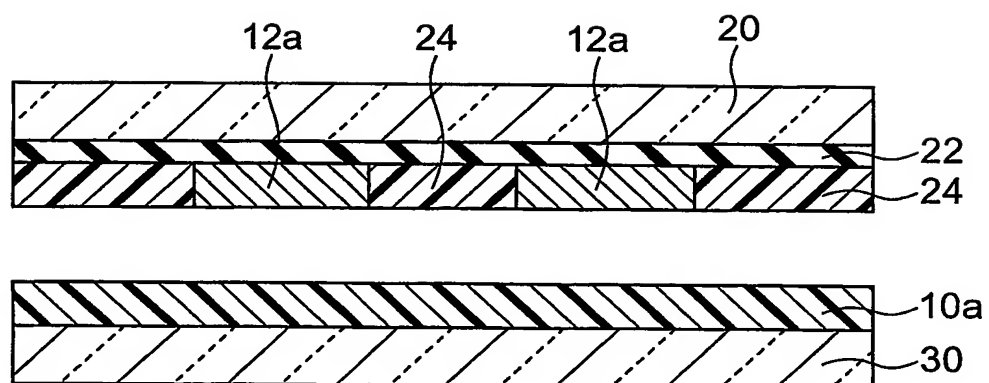


FIG. 3A

低沸点・高蒸気圧溶媒

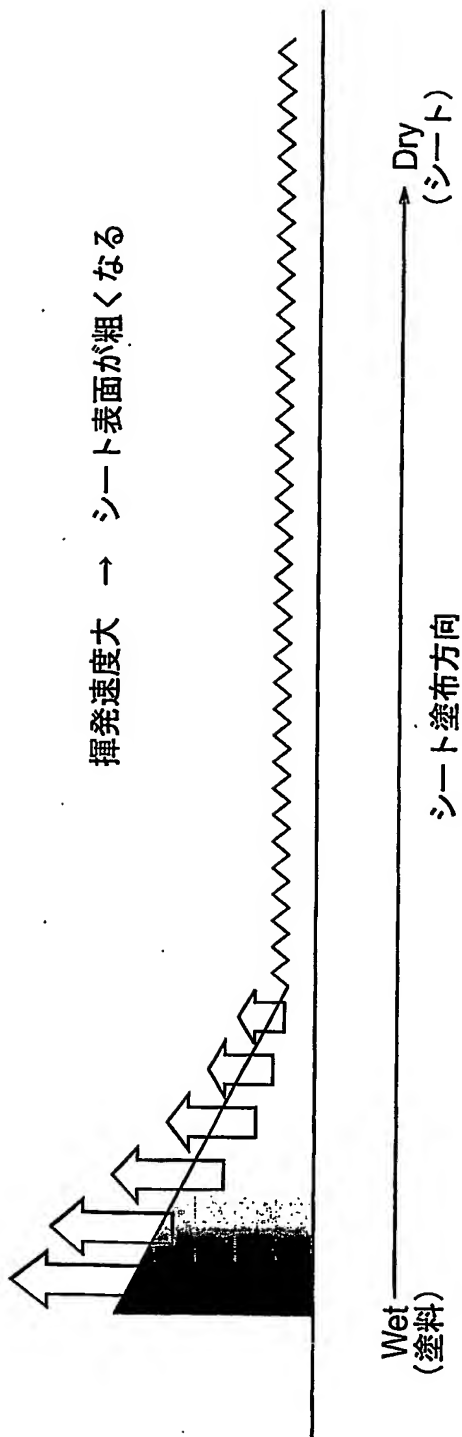
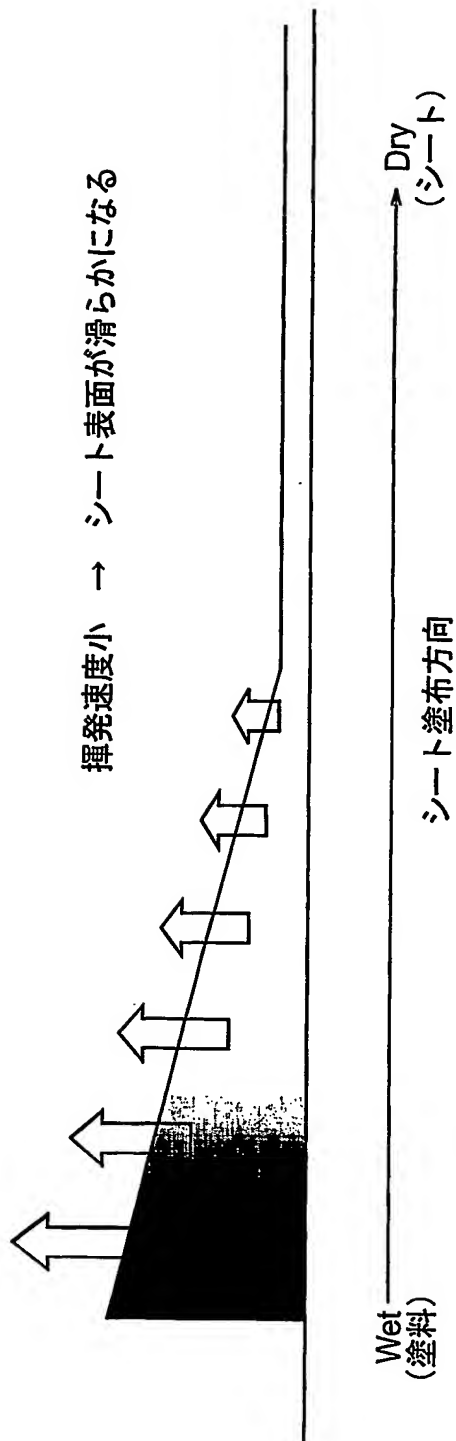


FIG. 3B

高沸点・低蒸気圧溶媒





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/632-35/634

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/632-35/634, B28B1/30, H01B3/00-3/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-112953 B2 (Toyota Motor Corp.), 06 December, 1995 (06.12.95), Full text (Family: none)	1-11, 13-15, 18 11-18
Y	JP 2002-106580 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), Full text (Family: none)	12, 16-18
Y	JP 2002-43164 A (Murata Mfg. Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Abstract; Par. Nos. [0058] to [0065] (Family: none)	11-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2004 (10.06.04)Date of mailing of the international search report  
29 June, 2004 (29.06.04)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B 35/632-35/634

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C04B 35/632-35/634 B28B 1/30 H01B 3/00-3/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 7-112953 B2 (トヨタ自動車株式会社) 1995. 12. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-11, 13-15 18
Y		11-18
Y	JP 2001-106580 A (積水化学工業株式会社) 2001. 04. 17, 全文 (ファミリーなし)	12, 16-18
Y	JP 2002-43164 A (株式会社村田製作所) 2002. 02. 08, 要約, 段落0058-0065 (ファミリーなし)	11-18

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 06. 2004

国際調査報告の発送日

29. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一

4 T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791